

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, XXXI<sup>1)</sup>**Racemisierung und Epimerisierung als Folge der Rotation um die S<sub>2</sub>C–NR<sub>2</sub>-Bindung in Dithiocarbamato-Komplexen**

Henri Brunner\*, Thomas Burgemeister und Joachim Wachter

Chemisches Institut der Universität Regensburg,  
D-8400 Regensburg, Universitätsstr. 31

Eingegangen am 25. März 1975

Dithiocarbamato-Komplexe des Typs 1 und 2 mit zwei verschiedenen Substituenten am Stickstoffatom sind chiral. Die bei tiefen Temperaturen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisbaren Isomeren racemisieren bzw. epimerisieren bei Raumtemperatur infolge Rotation um die S<sub>2</sub>C–NR<sub>2</sub>-Bindung. Metallzentrierte Umlagerungen sind nicht zu beobachten.

Optically Active Transition Metal Complexes, XXXI<sup>1)</sup>**Racemization and Epimerization as a Consequence of the Rotation Around the S<sub>2</sub>C–NR<sub>2</sub> Bond in Dithiocarbamato Complexes**

Dithiocarbamato complexes of the type 1 and 2 with two different substituents at the nitrogen atom are chiral. The isomers, which can be identified at low temperatures by <sup>1</sup>H n.m.r. spectroscopy, racemize or epimerize at room temperature as a consequence of a rotation around the S<sub>2</sub>C–NR<sub>2</sub> bond. Metal-centered rearrangements are not observed.

In Dithiocarbamato-Metallkomplexen<sup>2–4)</sup> können durch dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie drei Arten von Prozessen verfolgt werden: metallzentrierte Umlagerungen, Rotationen um die S<sub>2</sub>C–NR<sub>2</sub>-Bindung und Rotationen um C–C-Bindungen innerhalb der Reste R. Die Umlagerungen am Metallatom wurden insbesondere an oktaedrischen Komplexen eingehend untersucht<sup>5–21)</sup>. Sie erfolgen nach einem trigonalen Twist-

<sup>1)</sup> XXX. Mitteil.: S. J. La Placa, I. Bernal, H. Brunner und W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **87**, 379 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 353 (1975).

<sup>2)</sup> D. Coucouvanis, *Progr. Inorg. Chem.* **11**, 233 (1970).

<sup>3)</sup> N. Serpone und D. G. Bickley, *Progr. Inorg. Chem.* **17**, 391 (1972).

<sup>4)</sup> G. D. Thorn und R. A. Ludwig, *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Elsevier, New York, N. Y. 1962.

<sup>5)</sup> L. H. Pignolet und R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1791 (1970).

<sup>6)</sup> L. H. Pignolet, R. A. Lewis und R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 360 (1971).

<sup>7)</sup> M. C. Palazzotto und L. H. Pignolet, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 6.

<sup>8)</sup> L. H. Pignolet, R. A. Lewis und R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **11**, 99 (1972).

<sup>9)</sup> D. J. Duffy und L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **11**, 2843 (1972).

<sup>10)</sup> L. H. Pignolet, D. J. Duffy und L. Que jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 295 (1973).

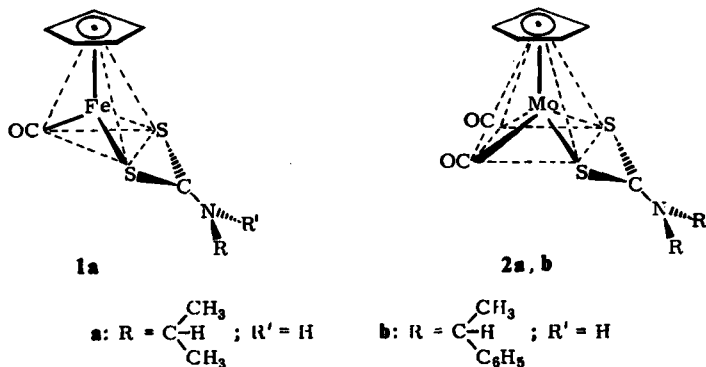
<sup>11)</sup> L. Que jr. und L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **13**, 351 (1974).

<sup>12)</sup> D. J. Duffy und L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **13**, 2045 (1974).

<sup>13)</sup> M. C. Palazzotto, D. J. Duffy, B. L. Edgar, L. Que jr. und L. H. Pignolet, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 4537 (1973).

<sup>14)</sup> L. R. Gahan, J. G. Hughes und M. J. O'Connor, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 2271 (1974).

Mechanismus<sup>6-13)</sup> und sind in vielen Fällen rascher als Rotationen um die  $S_2C-NR_2$ -Bindung<sup>6-12, 22)</sup>. Behinderte Rotation in den Alkylresten des Dithiocarbamato-Liganden wurde bisher nur bei sehr tiefen Temperaturen an Komplexen mit sperrigen Alkylsubstituenten beobachtet<sup>11, 13, 19, 23, 24)</sup>.



Führt man in Dithiocarbamato-Komplexe des Typs 1 und 2<sup>25-27)</sup> am Stickstoffatom verschiedene Reste ein ( $R \neq R'$ ), so ergeben sich infolge der Planarität des Dithiocarbamat-Liganden chirale Moleküle mit Asymmetriezentren an den Metallatomen.

Sowohl metallzentrierte Umlagerungen (z. B. Drehung des Dithiocarbamat-Liganden um die Metall- $S_2C-NR_2$ -Achse), als auch Rotationen um die  $S_2C-NR_2$ -Bindung führen zur Racemisierung. Da sich die Konfiguration am Metallatom in Verbindungen des Typs 1 als sehr stabil, in Verbindungen des Typs 2 dagegen als sehr labil erwiesen hat<sup>28, 29)</sup>, sollte durch Untersuchung der  $^1\text{H-NMR}$ -Koaleszenz diastereotoper Gruppen eine Entscheidung über die relativen Geschwindigkeiten der metallzentrierten Umlagerung und der Rotation um die  $S_2C-NR_2$ -Achse in den Eisen- und Molybdän-Komplexen 1 und 2 möglich sein.

<sup>15)</sup> B. F. G. Johnson, K. H. Al-Obaidi und J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1668.

<sup>16)</sup> R. Davis, M. N. S. Hill, C. E. Holloway, B. F. G. Johnson und K. H. Al-Obaidi, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 994.

<sup>17)</sup> E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **12**, 1963 (1973).

<sup>18)</sup> E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **13**, 1011 (1974).

<sup>19)</sup> A. N. Bhat, R. C. Fay, D. F. Lewis, A. F. Lindmark und S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **13**, 886 (1974).

<sup>20)</sup> D. J. Cole-Hamilton und T. A. Stephenson, *J. C. S. Dalton* **1974**, 754.

<sup>21)</sup> W. G. Kita, M. K. Lloyd und J. A. McCleverty, *J. C. S. Chem. Commun.* **1971**, 420.

<sup>22)</sup> B. L. Edgar, D. J. Duffy, M. C. Palazzotto und L. H. Pignolet, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 1125 (1973).

<sup>23)</sup> R. M. Golding, P. C. Healy, P. W. G. Newman, E. Sinn und A. H. White, *Inorg. Chem.* **11**, 2455 (1972).

<sup>24)</sup> T. Tanaka und N. Watanabe, *Org. Magn. Reson.* **6**, 165 (1974).

<sup>25)</sup> F. A. Cotton und J. A. McCleverty, *Inorg. Chem.* **3**, 1398 (1964).

<sup>26)</sup> W. K. Glass und A. Shiels, *J. Organomet. Chem.* **67**, 401 (1974).

<sup>27)</sup> E. W. Abel und M. O. Dunster, *J. C. S. Dalton* **1973**, 98.

<sup>28)</sup> K. W. Barnett und D. W. Slocum, *J. Organomet. Chem.* **44**, 1 (1972).

<sup>29)</sup> H. Brunner, *Top. Curr. Chem.* **56**, 67 (1975).

## Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen

Um neben dem H-Atom die Substituenten Isopropyl bzw. (S)-1-Phenyläthyl am N-Atom einzuführen, wurden zunächst Isopropylamin bzw. (S)-(-)-1-Phenyläthylamin mit CS<sub>2</sub> bzw. CS<sub>2</sub>/NaOH umgesetzt. Die dabei entstehenden Dithiocarbamatsalze reagieren mit C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>Cl bzw. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>Cl unter Bildung der Komplexe **1a**, **2a** bzw. **2b**, die den Dithiocarbamat-Liganden als Chelat-Liganden enthalten<sup>25-27</sup>. Sie lassen sich durch Säulenchromatographie und Hochvakuumsublimation reinigen. Bei der Umsetzung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>Cl mit Na-Isopropylidithiocarbamat entstehen außerdem größere Mengen des Komplexes C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>SC(S)NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, in dem der Dithiocarbamat-Ligand nur eine Koordinationsstelle am Eisen besetzt<sup>30</sup>.

Die  $\nu_{\text{CO}}$ -,  $\nu_{\text{CN}}$ - und  $\nu_{\text{NH}}$ -Schwingungen der Komplexe **1a**, **2a** und **2b** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. In den Massenspektren treten die Molekül-Ionen und die durch Abspaltung von ein bzw. zwei CO-Gruppen entstehenden Fragmente auf (Tab. 2).

Tab. 1. IR-Spektren der Verbindungen **1a**, **2a** und **2b** in KBr.  
 $\nu_{\text{CO}}$ -,  $\nu_{\text{CN}}$ - und  $\nu_{\text{NH}}$ -Schwingungen in cm<sup>-1</sup>

	$\nu_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{CN}}$	$\nu_{\text{NH}}$
<b>1a</b>	1932 vs	1515 s	3281 s
<b>2a</b>	1950, 1859 vs	1502 s	3346 s
<b>2b</b>	1940, 1840 vs	1496 vs	3340 vs

Tab. 2. Massenspektren<sup>a, b)</sup> der Verbindungen **1a**, **2a** und **2b**.  $m/e$ -Werte (rel. Int. %)

	(M) <sup>+</sup>	(M - CO) <sup>+</sup>	(M - 2CO) <sup>+</sup>	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Me) <sup>+</sup>	(Me) <sup>+</sup>
<b>1a</b>	283 (28)	255 (100)	— —	121 (70)	56 (41)
<b>2a</b>	353 (28)	325 (10)	297 (100)	163 (8)	— —
<b>2b</b>	415 (30)	387 (12)	359 (100)	163 (4)	— —

<sup>a)</sup> Bezogen auf <sup>98</sup>Mo bzw. <sup>56</sup>Fe.

<sup>b)</sup> (M)<sup>+</sup> = Molekül-Ion, Me = <sup>98</sup>Mo bzw. <sup>56</sup>Fe.

## <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen

In den Raumtemperaturspektren der Isopropylverbindungen **1a** und **2a** findet man neben den Signalen für den C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden, die NH- und CH-Gruppen nur ein Dublett für die beiden diastereotopen Methylgruppen. Das Raumtemperaturspektrum der 1-Phenyläthyl-Verbindung **2b** enthält für die beiden Diastereomeren, die sich in der Konfiguration am Mo-Atom unterscheiden, nur jeweils 1 Signal bzw. 1 Signalgruppe für die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-, NH-, CH- und CH<sub>3</sub>-Protonen (Tab. 3). Die Signalintensitäten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.

<sup>30)</sup> C. O'Connor, J. D. Gilbert und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1969, 84.

Tab. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten<sup>a)</sup> in  $\tau$ -Werten der Komplexe **1a**, **2a** und **2b** bei 38°C in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ 

	$\text{CH}_3$ ( $J_{\text{CH}_3, \text{CH}}$ )	CH	$\text{C}_5\text{H}_5$	NH	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>1a</b> <sup>b)</sup>	$^29.19$ (6)	$^m5.93$	$^15.65$	2.80	—
<b>2a</b> <sup>b)</sup>	$^29.19$ (6)	$^m5.86$	$^14.89$	2.36	—
<b>2b</b> <sup>c)</sup>	$^29.04$ (6.5)	<sup>d)</sup>	$^15.05$	3.66	<sup>d)</sup>

<sup>a)</sup> Ziffern vor den  $\tau$ -Werten: Multiplizitäten; m = Multipllett. Ziffern in Klammern: Kopplungskonstanten in Hz.

<sup>b)</sup> Dioxan als Locksignal.

<sup>c)</sup> TMS als Locksignal.

<sup>d)</sup> Überlagerung mit den Lösungsmittelsignalen bzw. anderen Signalen.

Beim Abkühlen tritt in allen Fällen Linienverbreiterung und Aufspaltung ein. In den Spektren der Isopropylverbindungen **1a** und **2a** erscheinen 2 Dubletts für die diastereotopen Methylgruppen; im Spektrum der (*S*)-1-Phenyläthyl-Verbindung **2b** sind bei  $-26^\circ\text{C}$  zwei Cyclopentadienyl-Signale und zwei Methyl-Dubletts vorhanden, die den beiden Diastereomeren A und B zuzuordnen sind. Aus den Integralen ergibt sich ein Diastereomerenverhältnis A/B von 59/41. Beim Aufwärmen verbreitern sich die Signale und es kommt zur Koaleszenz, die bei **1a** und **2a** auf eine Umwandlung der Enantiomeren sowie bei **2b** auf eine Umwandlung der beiden Epimeren zurückzuführen ist.

Zur Berechnung der freien Aktivierungsenthalpien für diese Prozesse wurden folgende Parameter ermittelt:  $T_c$  = Koaleszenztemperatur;  $b_E$  = Eigenbreite;  $\Delta\nu$  = chemische Verschiebung (auf die Koaleszenztemperatur extrapoliert);  $K$  = Gleichgewichtskonstante und  $k$  = Geschwindigkeitskonstante. Mit Hilfe der Eyring-Gleichung läßt sich daraus die freie Aktivierungsenthalpie berechnen<sup>31-33)</sup> (Tab. 4).

Tab. 4. Koaleszenzdaten und freie Aktivierungsenthalpie für die Racemisierung bzw. Epimerisierung der Komplexe **1a**, **2a** und **2b**

	$T_c$ [K]	$b_E$ [Hz]	$\Delta\nu$ [Hz]	$K$	$k$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$\Delta G^\ddagger$ $\left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
<b>1a</b>	$314 \pm 2$	2.5	9.6	1.00	$19.0 \pm 1$	$16.6 \pm 0.3$
<b>2a</b>	$288 \pm 2$	1.4	4.6	1.00	$8.6 \pm 1$	$15.6 \pm 0.3$
<b>2b</b>	$275 \pm 2$	1.0	11.5	$0.69 \pm 0.05$	$10.4 \pm 1^{\text{a)}$ $15.0 \pm 1^{\text{b)}$	$14.8 \pm 0.2^{\text{a)}$ $14.6 \pm 0.2^{\text{b)}$

<sup>a)</sup> Umwandlung A  $\rightarrow$  B.

<sup>b)</sup> Umwandlung B  $\rightarrow$  A.

## Diskussion

Die Konfiguration am Eisenatom in Verbindungen mit einem Cyclopentadienyl-Liganden, einer Carbonylgruppe und zwei weiteren voneinander verschiedenen Liganden L und X ist im allgemeinen sehr stabil. Dafür sprechen die steigende Zahl optisch aktiver Komplexe (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{LX}$ <sup>29, 34)</sup> und die magnetische

<sup>31)</sup> H. G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuß und R. Mecke, Spectrochim. Acta **22**, 623 (1966).

<sup>32)</sup> A. Jaeschke, H. Münsch, H. G. Schmid, M. Friebolin und A. Mannschreck, J. Mol. Spectrosc. **31**, 14 (1969).

<sup>33)</sup> J. H. Friebolin, W. Faißt, S. Kabuß und H. G. Schmid, Org. Magn. Reson. **1**, 147 (1969).

<sup>34)</sup> H. Brunner, Ann. N. Y. Acad. Sci. **239**, 213 (1974).

Nichtäquivalenz diastereotoper Gruppen in den Substituenten L und X der Verbindungen  $C_5H_5Fe(CO)LX$ <sup>35-38</sup>. Im Komplex  $C_5H_5Fe(CO)(\pi\text{-allyl})$  nimmt der Allyl-Ligand die Koordinationsstellen ein, die in **1a** vom Dithiocarbamat-Liganden besetzt sind. Je nach Stellung der  $\pi$ -Allylgruppe zum Rest des Moleküls sind zwei Isomere möglich, die sich nicht ineinander umwandeln<sup>39</sup>. Daher ist zu erwarten, daß auch in **1a** metallzentrierte Umlagerungen sehr langsam sind.

Demgegenüber ist die Konfiguration am Molybdänatom in Verbindungen mit einem Cyclopentadienyl-Liganden, zwei Carbonylgruppen und zwei weiteren voneinander verschiedenen Liganden L und X labil<sup>28,29</sup>. In den Verbindungen  $C_5H_5Mo(CO)_2LX$  besetzt der Cyclopentadienylring die Spitze und die übrigen vier Liganden die Ecken des Basisquadrats einer tetragonalen Pyramide. Innerhalb des Basisquadrats ist rasche *cis-trans*-Isomerisierung möglich<sup>28</sup>. Verhindert man die *cis-trans*-Isomerisierung, indem man anstelle von L und X Chelat-Liganden einbaut, so sind intramolekulare Umlagerungen zu beobachten, die bei unsymmetrischen Chelat-Liganden zur Konfigurationsänderung am Mo-Atom führen<sup>29</sup>. Auch eine Isomerisierung der Komplexe  $C_5H_5Mo(CO)_2(\pi\text{-allyl})$ , in denen die  $\pi$ -Allylgruppe gegenüber dem Molekülumpf zwei verschiedene Konfigurationen annehmen kann, läßt sich nachweisen<sup>40</sup>. Metallzentrierte Umlagerungen am Mo-Atom in den Verbindungen **2a** und **2b** sollten daher wesentlich schneller sein als im Fe-Komplex **1a**.

Die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte für die Umwandlung der enantiomeren Fe- und Mo-Komplexe **1a** und **2a** und für die Epimerisierung der Mo-Komplexe **2b** liegen zwischen 14.6 und 16.6 kcal/mol. Das deutet darauf hin, daß in allen 3 Fällen der gleiche dynamische Prozeß für die beobachteten Koaleszenzen verantwortlich ist. Da für die Umwandlung der Enantiomeren des Fe-Komplexes **1a** nur die Rotation um die  $S_2C-NR_2$ -Bindung in Frage kommt, dürfte auch die Umwandlung der Enantiomeren und Diastereomeren der Mo-Komplexe **2a** und **2b** diesem Mechanismus folgen. Die mögliche Konfigurationsänderung am Mo-Atom ist offensichtlich langsamer als die Rotation um die  $S_2C-NR_2$ -Bindung. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte für die Epimerisierung der den Dithiocarbamato-Komplexen ähnlichen Thioamido-Komplexe  $C_5H_5Mo(CO)_2SC(R)NCH(CH_3)(C_6H_5)$  wesentlich größer sind als die für die  $S_2C-NR_2$ -Rotation gefundenen Werte<sup>41</sup>.

Die Frequenzen der  $S_2C-NR_2$ -Valenzschwingungen in Dithiocarbamato-Komplexen liegen im Bereich zwischen denen der CN-Einfach- und der CN-Doppelbindung. Ein steigender Beitrag der mesomeren Grenzstruktur  $\bar{S}_2C=\bar{N}R_2$  führt sowohl zu einer Zunahme der Valenzfrequenz als auch der Rotationsbehinderung der  $S_2C-NR_2$ -Bindung<sup>22,25,42</sup>. Dies wird auch in der Verbindungsreihe **1a**, **2a**, **2b** durch den Gang in den  $\Delta G^\ddagger$ -Werten und  $\nu_{CN}$ -Valenzfrequenzen bestätigt (Tab. 1 und 4).

In der quadratischpyramidalen Verbindung  $(h_5-C_5H_5)Mo(h_1-C_5H_5)(NO)S_2CN(CH_3)_2$ <sup>21</sup> treten an die Stelle der beiden äquatorialen Carbonylgruppen in **2** die beiden vonein-

<sup>35</sup>) J. W. Faller und A. S. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1550 (1969).

<sup>36</sup>) H. Brunner und E. Schmidt, Angew. Chem. **81**, 570 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 616 (1969).

<sup>37</sup>) K. H. Pannell, J. C. S. Chem. Commun. **1969**, 1346.

<sup>38</sup>) H. Brunner, H.-D. Schindler, E. Schmidt und M. Vogel, J. Organomet. Chem. **24**, 515 (1970).

<sup>39</sup>) J. W. Faller, B. V. Johnson und T. P. Dryja, J. Organomet. Chem. **65**, 395 (1974).

<sup>40</sup>) J. W. Faller, C.-C. Chen, M. J. Mattina und A. Jakubowski, J. Organomet. Chem. **52**, 361 (1973).

<sup>41</sup>) H. Brunner und J. Wachter, unveröffentl.

<sup>42</sup>) J. Chatt, L. A. Duncanson und L. M. Venanzi, Suom. Kemistl. B **29**, 75 (1956).

ander verschiedenen Substituenten NO und  $h_1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>. Aufgrund des Asymmetrie-zentrums am Mo-Atom sind die Methylgruppen des Dithiocarbamat-Liganden diastereotop. Da die beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen auch bei rascher Rotation um die S<sub>2</sub>C-NR<sub>2</sub>-Bindung nicht äquivalent werden, muß man zur Erklärung der beobachteten Koaleszenz zwischen 100–120 °C einen Pseudorotationsprozeß und/oder eine Ringöffnung des Chelat-Liganden annehmen<sup>21)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung, sowie Herrn Prof. Dr. A. Mannscheck für Diskussionen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffschutz und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit dem Varian-Gerät XL-100-15 bei 100 MHz aufgenommen. Die Temperatur der Probe wurde aus der chemischen Verschiebung der CH<sub>3</sub>- und OH-Signale der Varian Methanolprobe bestimmt. Als Standard wurde i-TMS verwendet.

*Carbonyl(cyclopentadienyl)(isopropylthiocarbamato-S,S')eisen(II)*,

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)S<sub>2</sub>CNHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1a**): Eine Lösung von 1.1 g (4.7 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>Cl und 1.0 g (5.5 mmol) Natrium-isopropylthiocarbamat, NaS<sub>2</sub>CNHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, in 100 ml Aceton wird 3 h unter Rückfluß gekocht<sup>25, 27)</sup>. Nach dem Filtrieren wird die Lösung an Kieselgel/Benzol chromatographiert. Es entwickeln sich 2 Zonen. Die erste gelbbraune Zone enthält 50 mg des Komplexes **1a** mit zweizählig gebundenem Dithiocarbamat-Liganden (Ausb. 4%). Mit Äther lassen sich aus der zweiten dunkelbraunen Zone 500 mg des Komplexes C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CNHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit einzählig gebundenem Dithiocarbamat-Liganden isolieren (Ausb. 34%; ν<sub>CO</sub> 2020, 1995; ν<sub>CN</sub> 1480 cm<sup>-1</sup> in KBr)<sup>30)</sup>.

Der bei 110 °C i. Hochvak. sublimierbare Komplex **1a** ist im festen Zustand längere Zeit luftstabil. Seine Lösungen in organischen Lösungsmitteln zersetzen sich langsam an der Luft. Schmp. 108 °C (Zers.).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>FeNOS<sub>2</sub> (283.2) Ber. C 42.40 H 4.63 N 4.94

Gef. C 42.20 H 4.57 N 4.74 Mol.-Masse 283 (MS)

*Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(isopropylthiocarbamato-S,S')molybdän(II)*,

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CNHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**2a**): 1.0 g (3.5 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>Cl wird mit 0.70 g (3.5 mmol) NaS<sub>2</sub>CNHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 100 ml Acetonitril 3 h unter Rückfluß gekocht<sup>25–27)</sup>. Die anschließende Chromatographie an Kieselgel/Benzol liefert eine dunkelrote Zone mit 300 mg des Komplexes **2a** (Ausb. 26%). Luftempfindlichkeit und Flüchtigkeit von **2a** analog **1a**. Schmp. 152 °C.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>MoNO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (351.3) Ber. C 37.80 H 3.74 N 3.99

Gef. C 37.69 H 3.74 N 4.06

Mol.-Masse 353 (MS, bezogen auf <sup>98</sup>Mo)

*Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[(S)-(1-phenyläthyl)dithiocarbamato-S,S']molybdän(II)*,

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CNHCH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (**2b**): Die Lösung von 1.4 g (5.0 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>Cl und 1.0 g (5.0 mmol) [H<sub>3</sub>NCH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>[S<sub>2</sub>CNHCH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] in 100 ml Äthanol wird 2 h unter Rückfluß gekocht<sup>25–27)</sup>. Bei der Chromatographie an Kieselgel/Benzol folgt auf die schwach rote Zone von [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> eine dunkelrote Zone, die 600 mg des rotbraunen sublimierbaren Komplexes **2b** enthält (Ausb. 30%). Schmp. 124 °C (Zers.).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>MoNO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (413.4) Ber. C 46.49 H 3.66 N 3.39

Gef. C 46.57 H 3.66 N 3.30

Mol.-Masse 415 (MS, bezogen auf <sup>98</sup>Mo)